

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
15. September 2005 (15.09.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/084958 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **B41M 5/40**

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/002330

(22) Internationales Anmeldedatum:
4. März 2005 (04.03.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2004 011 230.4 4. März 2004 (04.03.2004) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **PAPIERFABRIK AUGUST KOEHLER AG** [DE/DE]; Hauptstrasse 2, 77704 Oberkirch (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **BOSCHERT, Michael** [DE/DE]; August-Koehler-Strasse 14, 77704 Oberkirch (DE). **HORN, Michael** [DE/DE]; Mozartstrasse 14, 77654 Offenburg (DE). **PIETSCH, Günter** [DE/DE]; Burgwedeler Str. 150, 30916 Isernhagen (DE). **WEIL, Rolf** [DE/DE]; Renchener Strasse 47, 77704 Oberkirch (DE).

(74) Anwälte: **HAGEMANN, Heinrich** usw.; Meissner, Bolte & Partner GbR, Postfach 86 03 29, 81630 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING A THERMAL PAPER

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES THERMOPAPIERS

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing a thermal paper comprising a carrier substrate, an intermediate pigment coat, a thermal reaction coat and optionally one or more additional intermediate coats and/or top coats, said intermediate pigment coat being formed from a pigment, binding agents and optionally an aqueous application suspension containing additional application additives, by means of a curtain coating method. Said method is characterised in that an aqueous application suspension containing calcined kaolin, with a solid content of between approximately 25 and 75 wt. %, is applied at an operating speed of at least approximately 500 m/min in a curtain coating method and is dried. Said method is technically simple and economical to perform. In particular, the method enables the use of the curtain coating method at a higher speed of more than 750 m/min and in particular more than 1500 m/min.

(57) Zusammenfassung: Beschrieben wird ein Verfahren zur Herstellung eines Thermopapiers mit einem Trägersubstrat, einer Pigmentzwischenschicht, einer Thermoreaktionsschicht und gegebenenfalls einer oder mehreren weiteren Zwischenschichten und/oder Oberschichten, wobei die Pigmentzwischenschicht mit einer Pigment, Bindemittel und gegebenenfalls weitere Auftragsadditive enthaltenden wässrigen Auftragssuspension mittels des Curtain-Coating-Verfahrens ausgebildet wird. Dieses Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass eine calciniertes Kaolin enthaltende wässrige Auftragssuspension eines Feststoffgehaltes von etwa 25 bis 75 Gew.-% mittels des Curtain-Coating-Verfahrens bei einer Betriebsgeschwindigkeit von mindestens etwa 500 m/min aufgetragen und getrocknet wird. Dieses Verfahren ist technisch einfach und wirtschaftlich zu führen. Insbesondere ermöglicht es die Anwendung des Curtain-Coating-Verfahrens mit hoher Betriebsgeschwindigkeit von mehr als 750 m/min und insbesondere mehr als 1500 m/min.

WO 2005/084958 A1

Verfahren zur Herstellung eines Thermopapiers

5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Thermopapiers mit einem Trägersubstrat, einer Pigmentzwischenschicht, einer Thermoreaktions-
schicht und gegebenenfalls einer oder mehreren weiteren Zwischenschichten
und/oder Oberschichten, wobei die Pigmentzwischenschicht mit einer Pigmen-
te, Bindemittel und gegebenenfalls weitere Auftragsadditive enthaltenden
10 wässrigen Auftragssuspension mittels des Curtain-Coating-Verfahrens ausge-
bildet wird.

Ein Verfahren der oben beschriebenen Art ergibt sich aus der DE 101 96 052
T1. Auch dieses Verfahren wendet das Curtain-Coating-Verfahren zur Ausbil-
15 dung verschiedener Schichten an, insbesondere der angesprochenen Pigment-
zwischenschicht. Die bekannte Lehre soll andere übliche Beschichtungsverfah-
ren mit den damit verbundenen Nachteilen ersetzen. Bei diesen üblichen Ver-
fahren handelt es sich um das Luftmesser-, das Raket-, das Stab- und das Um-
kehrwalzen-Beschichtungsverfahren. Die hiermit hergestellten Erzeugnisse sol-
20 len Probleme aufwerfen, insbesondere soll die Qualität der Überzugsschichten
zu schlecht sein und die Oberschicht feine Löcher aufweisen. Die feinen Löcher
führen zu einer unerwünschten Inhomogenität, was zu einer fehlerhaften Bild-
wiedergabe bei der Anwendung führt. Diese Verfahren lassen auch keine ho-
hen Betriebsgeschwindigkeiten zu und zeigen demzufolge nicht die wün-
25 schenswerte Produktivität. Es wird in der DE 101 96 052 T1 als bekannt unter-
stellt, dass mit dem Curtain-Coating-Verfahren qualitativ hochwertige Über-
zugsschichten erhältlich sind. So wird es als wünschenswert herausgestellt,
hier ein Verfahren mit hoher Geschwindigkeit zur Anwendung zu bringen. Der
Gedanke der "hohen Geschwindigkeit" wird in der DE 101 69 052 T1 auch
30 behandelt. Um allerdings die Nachteile des Standes der Technik zu beheben,
ist ein kompliziertes Vorgehen erforderlich. So werden insgesamt mindestens
drei Flüssigkeitsfilme on-line gleichzeitig aufgebracht, wobei dem mittleren
Flüssigkeitsfilm eine besondere Bedeutung zukommt. Der mittlere
Beschichtungsfilm dient dazu, die beiden weiteren außen liegenden
35 Beschichtungsfilme zu isolieren, was durch eine Viskositätssteigerung der bei-
den äusseren Flüssigfilme erreicht wird. Was unter "hoher Geschwindigkeit"

erreicht wird. Was unter "hoher Geschwindigkeit" eines Curtain-Verfahrens verstanden werden soll, ergibt sich auch aus der DE 101 96 052 T1. Es ist danach unzweifelhaft, dass stets eine Geschwindigkeit von maximal 200 m/min anwendbar ist. Es wird also ein komplexes und aufwendiges Verfahren beschrieben, das maximal eine Betriebsgeschwindigkeit bei dem angewandten Curtain-Coating-Verfahren von 200 m/min zulässt. Diese komplexe Verfahrensweise zur Ausbildung der besagten Schichten ist störanfällig und im Hinblick auf die Geschwindigkeit von 200 m/min unwirtschaftlich.

- 10 Es ist wünschenswert, wenn einerseits die komplizierte Auftragsart nach dem bekannten Verfahren vermieden wird und andererseits mit einer deutlich höheren Betriebsgeschwindigkeit produziert werden könnte, um in technisch einfacher und betriebswirtschaftlich günstiger Weise ein Verfahrenserzeugnis zufriedenstellender Qualität herzustellen.

15

- Entgegen den richtungsweisenden Angaben des Standes der Technik nach der DE 101 96 052 T1, nämlich komplexe Ausbildung der angesprochenen Schichten und Einhaltung einer Betriebsgeschwindigkeit des angewandten Curtain-Coating-Verfahrens von maximal 200 m/min, hat die vorliegende Erfindung eine besonders elegante Lösung gefunden, wobei die Betriebsgeschwindigkeit des Curtain-Coating-Verfahrens deutlich mehr als verdoppelt werden kann, sogar um das Sieben- und Mehrfache betragen kann.

20

- Erfindungsgemäß wird die angesprochene Aufgabe demzufolge dadurch gelöst, dass eine calciniertes Kaolin enthaltende wässrige Auftragssuspension eines Feststoffgehaltes von etwa 25 bis 75 Gew.-% mittels des Curtain-Coating-Verfahrens bei einer Betriebsgeschwindigkeit von mindestens etwa 500 m/min aufgetragen und getrocknet wird.

25

- 30 Der sich erfindungsgemäß einstellende technische und wirtschaftliche Erfolg, auf den nachfolgend noch näher eingegangen wird, ist deswegen besonders überraschend, weil man von dem calcinierten Kaolin weiß, dass dieses bei hohen Trägersubstrat-Geschwindigkeiten rheologische Probleme macht. Diese treten insbesondere bei den vorstehend beschriebenen Verfahren auf, bei denen die Auftragssuspension zunächst im Überschuss aufgebracht und anschlie-

35

ßend auf das gewünschte Maß mechanisch reduziert wird. So wird beispielsweise die Aufstrichsmasse dilatant, ist demzufolge nicht wünschenswert zu streichen. Es treten Streichfehler, Aussetzer, Nebel beim Beschichten der Streichmasse, Trockenlaufen der Abstreichvorrichtung und dergleichen auf. Es war unter keinem Gesichtspunkt zu erwarten, dass hier unter Einsatz dieses besonderen calcinierten Kaolins als Hauptbestandteil der Pigmentzwischen-
5 schicht mit ungewöhnlich hoher Betriebsgeschwindigkeit beim Streichen mit dem Curtain-Coating-Verfahrens die gestellte Aufgabe so umfänglich und in überraschender Weise gelöst wird.

10

Die Erfinder des beanspruchten Verfahrens haben versucht, anhand vielfältiger, in der vorliegenden Technologie üblicher Pigmente, ein vorteilhaftes Produkt einfach und wirtschaftlich herzustellen. Es hat sich dabei also überraschender Weise gezeigt, dass das calcinierte Kaolin von besonderem Vorteil ist.

15

So liefern beispielsweise die Pigmente Calciumcarbonat, Aluminiumoxide, Magnesiumcarbonat und dergleichen nicht die wünschenswerten Effekte, insbesondere keine ausreichende Farbintensität der auf der Zwischenschicht auf-
gebrachten Thermoschicht aufgrund eines schlechten Wärmeisulationsverhaltens dieser Pigmente beim Thermodruck. Das calcinierte Kaolin, das erfindungsgemäß herangezogen ist, erweist sich deswegen von besonderem Wert,
20 weil dieses durch die Calcinierung eine vorteilhafte Blattstruktur aufweist, die günstige Mikro-Lufteinschlüsse zulässt, was zu einem verbesserten Wärmeisulationsverhalten beim Thermodruck führt. Die Wärmestrahlen werden gestaut und reflektiert, so dass die Wärmeenergie weitestgehend den Farbbildungsreaktionen in der Thermoreaktionsschicht zur Verfügung steht. Im Allgemeinen werden dann günstige Ergebnisse erzielt, wenn die mittlere Korngröße d_{50} etwa
25 1,0 bis 3,0 μm beträgt (gemessen nach dem Laser-Beugungs-Messverfahren).

25

30

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es zweckmäßig, dass die das calcinierte Kaolin enthaltende wässrige Auftragssuspension einen Feststoffgehalt von etwa 25 bis 75 Gew.-% aufweist, wobei ein Feststoffgehalt von etwa 35 bis 60 Gew.-% bevorzugt ist. Wird der obere Wert überschritten, dann stellt sich eine zu hohe Viskosität der Auftragssuspension ein, die eine vorteilhafte Verfahrensführung beeinträchtigt oder unmöglich macht. Ein Un-
35 terschreiten des Wertes von etwa 25 Gew.-% führt nicht zu der wünschenswer-

ten Produktivität. Die das calcinierte Kaolin enthaltende Auftragssuspension wird insbesondere noch auf folgende vorteilhafte Rahmenbedingungen eingestellt: So sollte sie eine Viskosität von etwa 150 bis 1500 mPas (Brookfield, 100 U/min, 25 °C), insbesondere von etwa 250 bis 900 mPas, aufweisen, insbesondere auch im Hinblick auf die oben getroffenen Feststellungen zu den Rahmenbedingungen des Feststoffgehaltes der Auftragssuspension. Darüber hinaus ist es von Vorteil, wenn die Oberflächenspannung der Auftragssuspension zwischen etwa 23 und 60 mN/m, insbesondere zwischen etwa 27 und 40 mN/m (statische Ringmethode nach Du Noüy) eingestellt wird. Darüberhinaus ist es in Einzelfällen vorteilhaft, wenn der das calcinierte Kaolin enthaltenden wässrigen Auftragssuspension übliche Additive in Form von Verarbeitungshilfsmitteln einverleibt werden, insbesondere in Form von oberflächenaktiven Substanzen, von Retentionshilfsmitteln und/oder von Rheologiehilfsmitteln. Dabei wird im Allgemeinen und vorzugsweise unter den oberflächenaktiven Substanzen den Alkali-C₂-C₁₂-Dialkyl-sulfosuccinaten sowie unter den Retentionsmitteln den Carboxymethylcellulosen und den Polyacrylamiden unter den Rheologiehilfsmitteln den höhermolekularen, wasserlöslichen Stärkederivaten, Carboxymethylcellulosen, Natriumalginaten, Polyvinylalkoholen und Poly(meth)acrylaten der Vorzug gegeben.

Bezüglich der Teilchengröße des calcinierten Kaolins unterliegt die Erfindung keiner wesentlichen Einschränkung. Es entspricht der Regel und ist zweckmäßig, dass die Teilchengröße zwischen etwa 0,1 und 10 µm, insbesondere zwischen etwa 0,1 und 2 µm liegt. Wird der Wert von 10 µm überschritten, dann führt dies im Allgemeinen zu einer mangelnden Glätte bzw. zu einer unerwünscht rauhen Oberfläche. Darüber hinaus ist die Auflösung bei der Bildwiedergabe beeinträchtigt. Wird der Wert von etwa 0,1 µm unterschritten, dann stellt sich eine Beeinträchtigung der Bildwiedergabe, insbesondere der Farbinintensität, ein.

Auch bei der Wahl des jeweiligen Trägersubstrats unterliegt die Erfindung keiner wesentlichen Beschränkung. Grundsätzlich können dabei die üblichen Trägersubstrate herangezogen werden. Dabei kann es sich beispielsweise um einen üblichen Papierträger, auf Zellulosefaserbasis, aber auch um einen synthetischen Papierträger handeln, dessen Fasern ganz oder teilweise aus Kunst-

stofffasern besteht. Grundsätzlich kann es sich auch um eine Kunststoffolie handeln. Das Flächengewicht des Trägers unterliegt keiner wesentlichen Einschränkung. Es ist bei der Wahl üblicher Papierträger von Vorteil, dass deren Flächengewicht zwischen etwa 40 und 120 g/m² liegt. Bevorzugt ist ein Langfaseranteil bis zu etwa 40 Gew.-%, insbesondere zwischen etwa 5 und 40 Gew.-%, und ein Kurzfaseranteil zwischen etwa 60 und 95 Gew.-%, insbesondere zwischen etwa 60 und 80 Gew.-%. Der Langfaseranteil führt zu einer Begünstigung der Festigkeit des Trägerpapiers.

10 Die zur Ausbildung der Pigmentzwischen­schicht herangezogene und die calciniertes Kaolin enthaltende wässrige Auftragssuspension enthält notwendigerweise ein Bindemittel. Bevorzugt ist es, wenn das Bindemittel in Form von wasserlöslichen Stärken, Stärkederivaten, Hydroxyethylzellulosen, Polyvinylal­koholen, modifizierten Polyvinylalkoholen, Natriumpolyacrylaten, Acrylamid-
15 (Meth)acrylat-Copolymeren, Acrylamid-Acrylat-Methacrylat-Terpolymeren, Alka­lialsalzen von Styrol-maleinsäureanhydrid-Copolymeren und/oder Alkalialsalzen von Ethylen-maleinsäureanhydrid-Copolymeren. Derartige Materialien führen zu einer Beschichtung, die wasserlöslich ist. Andererseits gibt es neben derartigen Materialien auch solche, die bei Ausbildung der Zwischenschichten zu einer
20 wasserunlöslichen Struktur führen. Dabei handelt es sich beispielsweise um Latices wie Polyacrylatester, Poly-Styrol-Acrylatester-Copolymere, Styrol-Butadien-Copolymere, Polyurethane, Acrylat-Butadien-Copolymere, Polyvinylacetate und/oder Acrylnitril-Butadien-Copolymere, und dergleichen. Das Bin­demittel dient in allen Fällen dazu, die angesprochene Zwischenschicht günstig
25 mit dem Trägersubstrat zu verbinden, aber auch eine optimale Bindung zu der nachfolgenden Schicht sicherzustellen. Es liegt im fachmännischen Er­wägen, hier im Einzelfall ein besonders geeignetes Bindemittel oder ein Bindemittel­gemisch auszuwählen.

30 Das Auftragsgewicht der das calcinierte Kaolin enthaltenden Auftragssuspension ist nicht kritisch beschränkt. Es ist von Vorteil, wenn ein Höchstwert von etwa 40 g/m², bezogen auf Trockensubstanz, nicht überschritten wird. Wird der Wert von etwa 30 g/m² überschritten, dann ist das wirtschaftlich ungünstig, da keine relevante Verbesserung der angestrebten Effekte eintritt. Es ist
35 besonders bevorzugt, wenn der Maximalwert bei etwa 25 g/m² liegt. Das opti-

mierte Auftragsgewicht liegt zwischen etwa 2 und 15 g/m², bezogen auf Trockensubstanz, insbesondere zwischen etwa 4 und 8 g/m².

Es hat sich in verschiedenen Fällen gezeigt, dass, wenn dem calcinierten Kaolin in der wässrigen Auftragssuspension zur Ausbildung der Pigmentzwischen-
5 schicht vorzugsweise sogenannte "Verschnittpigmente" beigemischt werden, dies z.B. zur Kostenoptimierung, um bestimmte rheologische Eigenschaften günstig zu beeinflussen, wie beispielsweise das Fließverhalten der Auftragssuspension. Hierbei kann es sich beispielsweise handeln um anorganische wie
10 auch organische Pigmente. Unter den anorganischen Pigmenten sind natürliches oder gefälltes Calciumcarbonat, Clays, Diathomeenerden, Aluminiumoxide, Kieselsäuren, Magnesiumsilikate, Magnesiumcarbonate und dergleichen bevorzugt. Unter den organischen Pigmenten haben sich insbesondere solche als vorteilhaft erwiesen, die Hohlkugeln darstellen. Die Wand dieser Hohlkugeln
15 besteht vorzugsweise aus den Styrol-Acrylat-Copolymeren. Auch solche organischen Pigmente können in Frage kommen, die derartige Hohlräume nicht aufweisen, wie beispielsweise Harnstoff-Formaldehyd-Kondensate und dergleichen.

20 In Einzelfällen ist es vorteilhaft, wenn auf die erste Pigmentzwischen-schicht unter Heranziehen einer calciniertes Kaolin enthaltenden Auftragssuspension eine oder mehrere weitere Pigmentzwischen-schichten mittels des Curtain-Coating-Verfahrens ausgebildet werden, wobei die Reihenfolge der Zwischen-schichten je nach verfolgtem Ziel gewechselt werden kann. Dabei kann so vor-
25 gegangen werden, dass unmittelbar nach Ausbildung der feuchten ersten Pigmentzwischen-schicht eine oder mehrere weitere feuchte Pigmentzwischen-schichten ausgebildet werden, wonach sich ein Gesamttrocknungsvorgang anschließt. Andererseits besteht die Möglichkeit, dass die zuerst ausgebildete Zwischen-schicht getrocknet und darauf die nächsten Schichten ausgebildet und
30 diese getrocknet werden. Vorzugsweise wird auch hier das Curtain-Coating-Verfahren, das hinsichtlich der Flüssigfilmbildung bzw. des Flüssigfilmaustritts aus dem Curtain-Streichkopf diverse technologische Möglichkeiten anbietet, angewandt. Grundsätzlich ist es möglich, für die Ausbildung dieser weiteren Zwischen-schichten auch andere geeignete Verfahren, wenn zweckmäßig,
35 heranzuziehen.

Die oben angesprochen Schichten können on-line oder in einem separaten Streichvorgang off-line, dies auch gleichzeitig, hergestellt werden. Entsprechendes gilt für den Trocknungsvorgang. Das Gleiche gilt im Hinblick auf die Ausbildung der für das Thermopapier erforderlichen Thermoreaktionsschicht. So wird vorzugsweise das Curtain-Coating-Verfahren unter den geschilderten Bedingungen zur Ausbildung der Thermoreaktionsschicht herangezogen, wobei eine entsprechende wässrige Auftragssuspension unter Einbindung üblicher Additive herangezogen wird, die entweder den Auftrag als solchen oder die Eigenschaften des Endproduktes begünstigen. Neben den erforderlichen Farbbildnern sowie Farbentwicklern und Bindemitteln enthält diese wässrige Auftragssuspension fakultativ z.B. sensitivierende Schmelzhilfsmittel, weitere übliche Additive, wie insbesondere Gleitmittel, rheologe Hilfsmittel, optische Aufheller und/oder fluoreszierende Substanzen.

Dabei wird es bevorzugt, dass die Farbbildner in Form von 2-Anilino-3-methyl-6-diethylamino-fluoran, 2-Anilino-3-methyl-6-di-n-buthylamino-fluoran, 2-Anilino-3-methyl-6-(N-ethyl-,N-p-toluidino-amino)-fluoran, 2-Anilino-3-methyl-6-(N-methyl-, N-propyl-amino)-fluoran, und/oder 3.3-Bis-(4-dimethylaminophenyl)-6-dimethyl-amino-phthalid, die Farbentwickler in Form von Phenolderivaten wie 2.2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, Bis-(4-hydroxyphenyl)-sulfon, 4-Hydroxy-4'-iso-propoxy-diphenyl-sulfon, Bis-(3-allyl-4-hydroxy-phenyl)-sulfon, 2.2-Bis-(4-Hydroxyphenyl)-4-methyl-pentan, N-(Benzolsulfonyl)-N'-(3-p-toluolsulfonyl-oxyphenyl)-harnstoff, Zinksalze von Derivaten der Salicylsäure, die Bindemittel in Form von wasserlöslichen Stärken, Stärkederivaten, Hydroxyethylzellulosen, Carboxymethylzellulosen, Polyvinylalkoholen, Natriumpolyacrylaten, Natriumalginaten, Acrylamid-(Meth)acrylat-Copolymeren, Acrylamid-Acrylat-Methacrylat-Terpolymeren, Alkalisalze von Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren, Alkalisalze von Ethylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren und/oder Latices, wie Polyacrylate, Poly(meth)acrylsäureester, Styrol-Butadien-Copolymere, Polyurethane, Acrylat-Butadien-Copolymere, Polyvinylacetate und/oder Acrylnitril-butadien-Copolymere, die sensitivierenden Schmelzhilfsmittel in Form von z.B. folgenden Substanzen wie 2-Benzoyloxy-naphthalin (BON), m-Terphenyl, p-Benzylbiphenyl (PBBP), Oxal-säure-dibenzylester, Oxalsäure-di-(p-methylbenzyl)-ester, 1.2-Bis-(phenoxy-methyl)-benzol, 4-(4-Tolyloxy)-

biphenyl, Ethylenglykol-diphenylether, Ethylen-glykol-m-tolyether, 1.2-Bis-(3.4-dimethyl-phenyl)-ethan, die Gleitmittel in Form von Fettsäureamiden wie z. B. Stearinsäureamid, Fettsäurealkanolamiden wie z. B. Stearinsäure-methylolamid, Ethylen-bis-alkanoylamiden wie z. B. Ethylen-bis-stearoylamid, 5 synthetische Wachse wie z. B. Paraffinwachse verschiedener Schmelzpunkte, Esterwachse unterschiedlicher Molekulargewichte, Ethylenwache, Propylenwachse unterschiedlicher Härten oder auch natürliche Wachse wie z. B. Carnaubawachs und/oder Fettsäure-Metallseifen wie z. B. Zinkstearat, Calciumstearat oder auch Behenatsalze, die Rheologiehilfsmittel in Form von wasser- 10 relöslichen Hydrokolloiden wie z.B. Stärken, Stärkederivate, Natriumalginat, Polyvinylalkohole, Carboxymethylzellulose, Poly(meth)acrylate, die optischen Aufheller in Form von Weißtönern z. B. aus den Substanzgruppen, Diaminostilben-disulfonsäure, Distyryl-biphenyle, Benzoxazolderivate, die fluoreszierenden Substanzen in Form von Tageslichtleuchtpigmenten unterschiedlicher Farbtöne 15 oder fluoreszierenden Fasern, die Alterungsschutzmittel in Form von sterisch gehinderten Phenolen wie z. B. 1.1.3-Tris-(2-methyl-4-hydroxy-5-cyclohexylphenyl)-butan, 1.1.3-Tris-(2-methyl-4-hydroxy-5-tert.-butylphenyl)-butan, 1.1-Bis-(2-methyl-4-hydroxy-5-tert.-butylphenyl)-butan, 1.1'-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan vorliegen.

20

Auch die Berücksichtigung der optimalen Fallhöhe zur erfolgreichen Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens führt zu dessen Begünstigung. So wird es bevorzugt, dass die Fallhöhe der Auftragssuspension zur Ausbildung der Thermoreaktionsschicht bei Durchführung des Curtain-Coating-Verfahrens 25 auf etwa 5 bis 35 cm, insbesondere auf etwa 8 bis 20 cm, eingestellt wird. Die wässrige Auftragssuspension zur Ausbildung der Thermoreaktionsschicht hat vorzugsweise eine Oberflächenspannung zwischen etwa 25 bis 60 mN/m, insbesondere auf etwa 30 bis 40 mN/m (statistische Ringmethode nach Du Noüy).

30 Nachdem die getrocknete Thermoreaktionsschicht vorliegt, ist es zweckmäßig, sie anhand üblicher Glättmaßnahmen zu glätten. Dabei ist es zweckmäßig, wenn die Bekk-Glätte, gemessen nach DIN 53101, auf etwa 100 bis 1200 sec, insbesondere auf etwa 300 bis 700 s, eingestellt wird. Neben den oben angesprochenen Bestandteilen bzw. wesentlichen Bestandteilen, die die Auftrags- 35 suspension zur Ausbildung der Thermoreaktionsschicht enthält, kann diese

noch weitere Pigmente, insbesondere Extenderpigmente, enthalten. Diese dienen zur Optimierung der Bildwiedergabe sowie zur Adsorbtionsverbesserung der beim Thermodruck entstehenden Schmelze. Des Weiteren werden Eigenschaften wie Beschreibbarkeit, Bedruckbarkeit, Weiße und Glättbarkeit begünstigt

5

Zu den besonders geeigneten Extenderpigmenten zählen anorganische Pigmente, wie insbesondere Clays, calcinierte Clays, Calciumcarbonate, Natriumaluminosilicate, Aluminiumoxide, Titandioxide, Kieselsäuren, Diathomeenerden, Magnesiumsilikate, sowohl synthetischer als auch natürlicher Herkunft. Diese haben vorzugsweise eine mittlere Teilchengröße von etwa 0,1 bis 10 µm, insbesondere von etwa 0,1 bis 2 µm. Ein Überschreiten des Wertes von 10 µm kann zu einer unerwünschten Steigerung der Rauigkeit führen, während ein Unterschreiten des Wertes von 0,1 µm die Farbtintensität bei der Bildwiedergabe beeinträchtigt.

15

Vom Prinzip her ist mit der Ausbildung der angesprochenen Thermoreaktionsschicht ein funktionsfähiges Thermopapier vorhanden. Allerdings erfordern es regelmäßig praktische Zwecke, dass weitere Schichten on-line oder off-line als Schutzschicht und/oder als eine die Bedruckbarkeit begünstigende Schicht ausgebildet werden.

20

Das Verfahren gemäß der Erfindung ist besonders vorteilhaft, weil bei Anwendung des Curtain-Coating-Verfahrens das Herstellungsverfahren mit einer vergleichsweise hohen Geschwindigkeit von 500 m/min zu vorteilhaften betriebswirtschaftlichen und technischen Ergebnissen führt. Die Betriebswirtschaftlichkeit wird dadurch weitergehend verbessert, dass es überraschender Weise auch mit einer Geschwindigkeit von mehr als 750 m/min und insbesondere mit einer Geschwindigkeit von mindestens etwa 1000 m/min laufen kann. Mit besonderer Überraschung haben die Erfinder festgestellt, dass selbst eine Geschwindigkeit von mehr als 1500 m/min zu einem unbeeinträchtigt vorteilhaften Verfahrenserzeugnis führt, ohne dass irgendwelche Nachteile bei der Betriebsdurchführung feststellbar wären. Die angestrebten Ergebnisse werden insbesondere erreicht, wenn die lichte Austrittsspaltbreite des Vorhangstreichkopfs beim Curtain-Coating-Verfahren auf etwa 0,1 bis 1 mm, insbesondere auf etwa 0,2 bis 0,6 mm, und/oder die Düsendurchsätze für die jeweilige Auftrags-

25

30

35

10

suspension auf etwa 0,3 bis 15,1 cm³/(cm Arbeitsbreite x s), insbesondere auf etwa 0,5 bis 5,0 cm³/(cm x s), eingestellt werden, wobei der Vorhangstreichkopf mit einem Einfach- oder Mehrfachspalt betrieben werden kann.

- 5 Die Vorteile, die mit der vorliegenden Erfindung verbunden sind, lassen sich im Wesentlichen wie folgt zusammenfassen: Das Verfahren ist betriebswirtschaftlich von hohem Nutzen. Dies ist insbesondere auf die Möglichkeit der extrem hohen Verfahrensführung bis zu mehr als 1500 m/min möglich, ohne dass irgendwelche relevanten Beeinträchtigungen der anzustrebenden Eigenschaften
10 des Verfahrenserzeugnisses auftreten. Darüber hinaus ist es erstmalig möglich, das besonders vorteilhafte calcinierte Kaolin in einer Zwischenschicht eines Thermopapiers bei hoher Betriebsgeschwindigkeit des Herstellungsverfahrens einzusetzen. Dies war nach bekannten Verfahren wegen rheologischer Probleme nicht möglich. Darüber hinaus kann das gesamte Verbundsystem unter
15 Nutzung des mit Hochgeschwindigkeit betriebenen Verfahrens ausgebildet werden. Dies kann on-line wie auch off-line erfolgen, was eine gewisse Flexibilität bei der Verfahrensführung bedeutet. Es ist insbesondere überraschend, dass die Eigenschaften des Verfahrenserzeugnisses in hohem Maße zufriedenstellen. Dies gilt insbesondere für die Bildwiedergabe sowie die Bedruckbarkeit
20 des Papiers als auch für die Wirtschaftlichkeit des Papierherstellungsprozesses.

Die Erfindung soll nachfolgend anhand von nicht beschränkenden Beispielen im Detail dargestellt werden:

25 Beispiele

- Der Auftrag einer Auftragssuspension zur Ausbildung der Pigmentzwischen-
schicht eines Thermopapiers erfolgte mittels des Curtain-Coating-Verfahrens.
Die lichte Austrittsspaltweite des Vorhangstreichkopfes betrug 0,3 mm (einfacher Streichkopf). Der Vorhangstreichkopf wurde mit einem Düsendurchsatz für
30 die Auftragssuspension von etwa 0,35 cm³/cm Arbeitsbreite x s) betrieben. Die Viskosität der wässrigen Auftragssuspension betrug 500 mPas (nach Brookfield, 100 U/min, 25 °C) eingestellt (in nicht entlüftetem Zustand). Die Oberflächenspannung der Auftragssuspension betrug 37 mN/m (statistische Ringmethode).
35 Das Streichwerk war in-line angeordnet. Der Auftrag der wässrigen Auftrags-

11

suspension erfolgte auf eine Papierbahn eines Flächengewichtes von 43 g/m². Die Fallhöhe der Auftragssuspension wurde auf 13 cm eingestellt. Das Curtain-Coating-Verfahren wurde bei einer Geschwindigkeit von 1200 m/min betrieben. Des Weiteren wurde die wässrige Auftragssuspension bzw. die Fadenlänge im Ford-Becher (Düse 4) auf einen Bereich von 92 cm eingestellt.

Nach dem Auftrag der wässrigen Auftragssuspension erfolgte in üblicher Weise der Trocknungsvorgang des beschichteten Papierträgers.

10 Anhand der vorstehend gemachten Angaben wurde ein Thermopapier hergestellt, wobei die folgenden Rezepturen von wässrigen Auftragssuspensionen zur Ausbildung eines Verbundgebildes mit einer Pigmentzwischenschicht auf einem Trägersubstrat herangezogen wurden, wobei anschließend in üblicher Weise die weiteren Schichten, insbesondere die Thermoreaktionsschicht, ausgebildet wurden. Hierauf soll, da dadurch nicht der Kern der Erfindung berührt wird, nicht weiter eingegangen werden.

Rezeptur 1:

20 Eine calciniertes Kaolin enthaltende wässrige Auftragssuspension, wurde anhand der vorstehend beschriebenen Verfahrensweise herangezogen, um ein Verbundgebilde aus Papierträger und Pigmentzwischenschicht herzustellen. Hinweis: Alle obigen Angaben beziehen sich auf otro. Gew.-% (ofentrocken).

Rezeptur	Nassmasse 100% Kg	OTRO kg
Wasser	27,8	--
Dow Latex (48,5%)* ¹	21,0	10,18
Hubertex (100%)* ²	34,4	34,40
Na-carboxymethylcellulose (0,7 %)* ³	16,0	0,11
Blankophor P01 (26,4%)* ⁴	0,5	0,13
Succinat (0,05%)* ⁵	0,3	0,0015
Auftragsmasse	100,0	44,8215

Anmerkungen:

Diese Verbindungen bedeuten folgendes:

*¹ Bindemittel vom Typ Styrol-butadien-Latex

*² Calziniertes Kaolin

5 *³ Carboxymethylcellulose, Rheologiehilfsmittel, 0,7 %ige wässrige Lösung,
Brookfield-Viskosität (1 %): 3000 – 6000 mPas bei 25 °C, Sp. 4/ 30
U/min

*⁴ Optischer Aufheller, Weißmittel

*⁵ Oberflächenaktives Mittel

10

Die oben wiedergegebene Auftragsmasse ergibt einen Trockengehalt von ca. 44,8 Gew.-%. Weitere Angaben: pH-Wert 7,4 bis 7,8; Viskosität (nach Brookfield 100 U/min, Spindel 3, 20 °C) 400 mPas, Oberflächenspannung (bei 20 °C) 36 mN/m, Fadenlänge (im Ford-Becher mit Düse 4) 100 cm. Der Auftrag erfolgte mit 6,9 g/m² (otro) auf dem Papierträger.

15

Rezeptur 2:

Die Zusammensetzung entsprach der Rezeptur 1. mit der Ausnahme, dass als cal-zinierter Clay Ansilex 93 anstelle von Hubertex eingesetzt wurde.

20

Die Auftragsmasse gemäß Rezeptur 2 ergab folgende Kennzahlen:

Trockengehalt von ca. 43,1 Gew.-%,

pH-Wert 6,9 -7,4;

25 Viskosität (nach Brookfield 100 U/min, Spindel 3, 20 °C) 450 mPas,
Oberflächenspannung (bei 20 °C) 36 mN/m,
Fadenlänge (im Ford-Becher mit Düse 4) 100 cm.

Der Auftrag erfolgte mit 7,0 g/m² (otro) auf dem Papierträger.

30

Rezeptur 3:

Die Zusammensetzung der Rezeptur 3 entsprach der Rezeptur 2 mit der Ausnahme, daß das Ansilex 93-Pigment zu 20 Prozent durch ein organisches Hohlkugelpigment Ropaque ersetzt wurde.

35

Die Auftragsmasse gemäß Rezeptur 3 ergab folgende Kennzahlen:

Trockengehalt von ca. 35,5 Gew.-%,

pH-Wert 6,9 – 7,4 ;

- 5 Viskosität (nach Brookfield 100 U/min, Spindel 3, 20 °C) 300 mPas,
Oberflächenspannung (bei 20 °C) 34 mN/m,
Fadenlänge (im Ford-Becher mit Düse 4) 100 cm.

Der Auftrag erfolgte mit 6,3 g/m² (otro) auf dem Papierträger.

Patentansprüche

- 5
1. Verfahren zur Herstellung eines Thermopapiers mit einem Trägersubstrat, einer Pigmentzwischenschicht, einer Thermoreaktionsschicht und gegebenenfalls einer oder mehreren weiteren Zwischenschichten und/oder Oberschichten, wobei die Pigmentzwischenschicht mit einer
- 10 Pigmente, Bindemittel und gegebenenfalls weitere Auftragsadditive enthaltenden wässrigen Auftragssuspension mittels des Curtain-Coating-Verfahrens ausgebildet wird, dadurch gekennzeichnet, dass eine calciniertes Kaolin enthaltende wässrige Auftragssuspension eines Feststoffgehaltes von etwa 25 bis 75 Gew.-% mittels des Curtain-
- 15 Coating-Verfahrens bei einer Betriebsgeschwindigkeit von mindestens etwa 500 m/min aufgetragen und getrocknet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Feststoffgehalt der Auftragssuspension zwischen etwa 35 und 60 Gew.-% liegt.
- 20
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Fallhöhe der das calcinierte Kaolin enthaltenden wässrigen Auftrags-suspension bei der Durchführung des Curtain-Coating-Verfahrens auf
- 25 etwa 5 bis 35 cm, insbesondere auf etwa 8 bis 20 cm, eingestellt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die das calcinierte Kaolin enthaltende Auftragssuspension auf eine Viskosität von etwa 150 bis 1500 mPas (Brookfield, 100 U/min, 25 °C),
- 30 insbesondere von etwa 250 bis 900 mPas, eingestellt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberflächenspannung der das calcinierte Kaolin enthaltenden Auftragssuspension auf etwa 23 bis 60 mN/m, insbesondere auf etwa
- 35 27 bis 40 mN/m (statische Ringmethode nach Du Noüy), eingestellt wird.

- 5 **6.** Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass als Trägersubstrat ein übliches Trägerpapier, eines synthetisches Trägerpapier und/oder eine Kunststofffolie herangezogen wird, wobei der Papierträger insbesondere ein Flächengewicht von etwa 40 bis 120 g/m² aufweist.
- 10 **7.** Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Papierträger zur Dimensionsstabilisierung neben natürlichen Zellstoff-Fasern synthetische Fasern enthält, wobei der Langfaseranteil bis zu etwa 40 Gew.-%, insbesondere etwa 5 bis 40 Gew.-%, und der Kurzfaseranteil etwa 60 bis 95 Gew.-%, insbesondere von etwa 60 bis 80 Gew.-%, ausmacht.
- 15 **8.** Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der das calcinierte Kaolin enthaltenden Auftragssuspension übliche Additive in Form von Verarbeitungshilfsmitteln, insbesondere in Form von oberflächenaktiven Substanzen, Retentionshilfsmitteln und/oder Rheologiehilfsmitteln einverleibt werden.
- 20 **9.** Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die oberflächenaktiven Substanzen in Form von C₂-C₁₂-Dialkylsulfosuccinat-Alkalisalzen oder Siloxanen, die Retentionshilfsmittel in Form von Carboxymethylzellulosen oder Polyacrylamiden und/oder die Rheologiehilfsmittel in Form von höhermolekularen, wasserlöslichen Stärkederivaten Carboxymethylcellulosen, Natriumalginaten, Polyvinylalkoholen oder Poly(meth)acrylaten eingesetzt werden.
- 25 **10.** Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das calcinierte Kaolin der wässrigen Auftragssuspension eine Teilchengröße von etwa 0,1 bis 10 µm, insbesondere von etwa 0,1 bis 2 µm aufweist.
- 30 **11.** Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die das calcinierte Kaolin enthaltende wässrige Auftragssuspension ein Bindemittel in Form von wasserlösli-
- 35

chen Stärken, Stärkederivaten, Hydroxyethylzellulosen, Polyvinylalkoholen, modifizierten Polyvinylalkoholen, Natriumpolyacrylaten, Acrylamid-(meth)acrylat-Copolymeren, Acrylamid-acrylat-methacrylat-Terpolymeren, Alkalisalze von Styrol-maleinsäureanhydrid-Copolymeren, Alkalisalze von Ethylen-maleinsäureanhydrid-Copolymeren und/oder Latices wie Polyacralate, Styrol-butadien-Copolymere, Polyurethane, Acrylat-butadien-Copolymere, Polyvinylacetate und/oder Acrylnitril-butadien-Copolymere enthält.

10 **12.** Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Auftragsgewicht der das calcinierte Kaolin enthaltenden wässrigen Auftragssuspension auf bis zu etwa 30 g/m², bezogen auf Trockensubstanz, insbesondere auf bis zu etwa 25 g/m² eingestellt wird.

15

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Auftragsgewicht der das calcinierte Kaolin enthaltenden wässrigen Auftragssuspension auf etwa 2 bis 20 g/m², bezogen auf Trockensubstanz, insbesondere auf etwa 4 bis 8 g/m², eingestellt wird.

20

14. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass auf der Pigmentzwischenschicht, gegebenenfalls nach dem Trocknen, eine oder mehrere weitere Pigmentzwischenschichten mittels des Curtain-Coating-Verfahrens ausgebildet werden.

25

15. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass auf die Pigmentzwischenschicht bzw. Pigmentzwischenschichten gleichzeitig on-line oder in einem separaten Streichvorgang off-line eine Thermoreaktionsschicht mittels des Curtain-Coating-Verfahrens oder mittels eines Walzenauftragsverfahren oder mittels eines Rollraketverfahrens oder mittels eines Luftbürstenverfahrens ausgebildet wird.

30

- 5 **16.** Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass der zur Ausbildung der Thermoreaktionsschicht herangezogenen wässrigen Auftragssuspension Farbentwickler, Farbbildner, sensitivierende Schmelzhilfsmittel, Alterungsschutzmittel, Bindemittel und übliche Additive wie insbesondere Gleitmittel, Rheologiehilfsmittel, optische Aufheller, und/oder fluoreszierende Substanzen einverleibt werden.
- 10 **17.** Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 16 dadurch gekennzeichnet, dass die Fallhöhe der wässrigen Auftragssuspension zur Ausbildung der Thermoreaktionsschicht bei Durchführung des Curtain-Coating-Verfahrens auf etwa 5 bis 35 cm, insbesondere auf etwa 8 bis 20 cm, eingestellt wird.
- 15 **18.** Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 15 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Auftragssuspension zur Ausbildung der Thermoreaktionsschicht auf eine Viskosität von etwa 150 bis 1500 mPas (Brookfield, 110 U/min, 25 °C), insbesondere von etwa 250 bis 900 mPas, eingestellt wird.
- 20 **19.** Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 15 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberflächenspannung der Auftragssuspension zur Ausbildung der Thermoreaktionsschicht auf etwa 23 bis 60 mN/m, insbesondere auf etwa 30 bis 40 mN/m (statische Ringmethode nach Du Noüy), eingestellt wird.
- 25 **20.** Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 15 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass die getrocknete Thermoreaktionsschicht anhand einer üblichen Glättmaßnahme auf eine Bekk-Glätte, gemessen nach DIN 53101, von etwa 100 bis 1200 s, insbesondere von etwa 300 bis 30 700 s, eingestellt wird.
- 35 **21.** Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 15 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass die zur Ausbildung der Thermoreaktionsschicht herangezogene wässrige Auftragssuspension zusätzlich weitere Pigmente enthält.

22. Verfahren nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass die Pigmente anorganische Extenderpigmente, insbesondere Clays, Magnesiumcarbonate, Natriumaluminosilikate, Aluminiumoxide, Aluminiumsilikat, Kieselsäuren, Diathomeenerden, Magnesiumsilikate, Titandioxide, Calciumcarbonate sowohl synthetischer als auch natürlicher Herkunft, darstellen.

23. Verfahren nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, dass die Extenderpigmente eine mittlere Teilchengröße von etwa 0,1 bis 10 µm, insbesondere von etwa 0,1 bis 2 µm, aufweisen.

24. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 15 bis 23, dadurch gekennzeichnet, dass auf die Thermoreaktionsschicht weitere Schichten on-line oder off-line als Schutzschicht und/oder als die Bedruckbarkeit begünstigende Schicht ausgebildet werden.

25. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Curtain-Coating-Verfahren mit einer Geschwindigkeit von mehr als 750 m/min betrieben wird.

26. Verfahren nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, dass das Curtain-Verfahren mit einer Geschwindigkeit von mindestens etwa 1000 m/min, insbesondere von mindestens etwa 1500 m/min, betrieben wird.

27. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die lichte Austrittsspaltbreite des Vorhangstreichkopfs beim Curtain-Coating-Verfahren auf etwa 0,1 bis 1 mm, insbesondere auf etwa 0,2 bis 0,6 mm, und/oder die Düsendurchsätze für die jeweilige Auftragssuspension auf etwa 0,3 bis 15,1 cm³/(cm Arbeitsbreite x s), insbesondere auf etwa 0,5 bis 5,0 cm³/(cm x s), eingestellt werden, wobei der Vorhangstreichkopf auf einen Einfach- oder Mehrfachspalt einstellbar ist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/002330

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B41M5/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B41M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>WO 03/053711 A (FUJI PHOTO FILM CO., LTD; IWASAKI, MASAYUKI; WATANABE, TSUTOMU; MITSUO) 3 July 2003 (2003-07-03) the whole document & EP 1 466 753 A (FUJI PHOTO FILM CO., LTD) 13 October 2004 (2004-10-13) page 2, paragraph 1 page 7, paragraph 37 page 20, paragraph 199 - paragraph 205 page 22, paragraph 226 examples</p> <p style="text-align: center;">----- -/--</p>	1-27

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 May 2005

Date of mailing of the international search report

27/05/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Whe1an, N

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/002330

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	<p>US 6 497 926 B1 (YOKOTA YASURO ET AL) 24 December 2002 (2002-12-24) column 1, line 62 - column 2, line 62 column 3, line 29 - column 4, line 55 column 6, line 49 - line 52 column 8, line 60 - line 67 column 12, line 20 - line 23 column 12, line 60 - line 64 examples 1-20</p> <p>-----</p>	1-27
Y	<p>US 2002/066404 A1 (UEBERSCHAR MANFRED ET AL) 6 June 2002 (2002-06-06) paragraph '0007! - paragraph '0009! paragraph '0013! claims 1,21</p> <p>-----</p>	1-27

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2005/002330

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 03053711	A	03-07-2003	JP 2003182229 A	03-07-2003
			JP 3474557 B2	08-12-2003
			JP 2003182230 A	03-07-2003
			JP 2003182231 A	03-07-2003
			JP 3579392 B2	20-10-2004
			JP 2003182246 A	03-07-2003
			EP 1466753 A1	13-10-2004
			WO 03053711 A1	03-07-2003
			US 2005054527 A1	10-03-2005
EP 1466753	A	13-10-2004	JP 2003182229 A	03-07-2003
			JP 3474557 B2	08-12-2003
			JP 2003182230 A	03-07-2003
			JP 2003182231 A	03-07-2003
			JP 3579392 B2	20-10-2004
			JP 2003182246 A	03-07-2003
			EP 1466753 A1	13-10-2004
			US 2005054527 A1	10-03-2005
			WO 03053711 A1	03-07-2003
US 6497926	B1	24-12-2002	JP 2001018526 A	23-01-2001
			JP 2001113226 A	24-04-2001
			JP 2001138631 A	22-05-2001
			JP 2001138632 A	22-05-2001
			DE 10033056 A1	01-03-2001
US 2002066404	A1	06-06-2002	DE 10057729 A1	23-05-2002
			EP 1208917 A2	29-05-2002
			JP 2002192047 A	10-07-2002
			US 2004166244 A1	26-08-2004

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/002330

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 B41M5/40

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 B41M

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^a	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 03/053711 A (FUJI PHOTO FILM CO., LTD; IWASAKI, MASAYUKI; WATANABE, TSUTOMU; MITSUO) 3. Juli 2003 (2003-07-03) das ganze Dokument & EP 1 466 753 A (FUJI PHOTO FILM CO., LTD) 13. Oktober 2004 (2004-10-13) Seite 2, Absatz 1 Seite 7, Absatz 37 Seite 20, Absatz 199 - Absatz 205 Seite 22, Absatz 226 Beispiele ----- -/-	1-27



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

^a Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"G" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

19. Mai 2005

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

27/05/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Whelan, N

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 6 497 926 B1 (YOKOTA YASURO ET AL) 24. Dezember 2002 (2002-12-24) Spalte 1, Zeile 62 – Spalte 2, Zeile 62 Spalte 3, Zeile 29 – Spalte 4, Zeile 55 Spalte 6, Zeile 49 – Zeile 52 Spalte 8, Zeile 60 – Zeile 67 Spalte 12, Zeile 20 – Zeile 23 Spalte 12, Zeile 60 – Zeile 64 Beispiele 1-20 -----	1-27
Y	US 2002/066404 A1 (UEBERSCHAR MANFRED ET AL) 6. Juni 2002 (2002-06-06) Absatz ‘0007! – Absatz ‘0009! Absatz ‘0013! Ansprüche 1,21 -----	1-27

INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/002330

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 03053711 A	03-07-2003	JP 2003182229 A	03-07-2003
		JP 3474557 B2	08-12-2003
		JP 2003182230 A	03-07-2003
		JP 2003182231 A	03-07-2003
		JP 3579392 B2	20-10-2004
		JP 2003182246 A	03-07-2003
		EP 1466753 A1	13-10-2004
		WO 03053711 A1	03-07-2003
		US 2005054527 A1	10-03-2005
EP 1466753 A	13-10-2004	JP 2003182229 A	03-07-2003
		JP 3474557 B2	08-12-2003
		JP 2003182230 A	03-07-2003
		JP 2003182231 A	03-07-2003
		JP 3579392 B2	20-10-2004
		JP 2003182246 A	03-07-2003
		EP 1466753 A1	13-10-2004
		US 2005054527 A1	10-03-2005
		WO 03053711 A1	03-07-2003
US 6497926 B1	24-12-2002	JP 2001018526 A	23-01-2001
		JP 2001113226 A	24-04-2001
		JP 2001138631 A	22-05-2001
		JP 2001138632 A	22-05-2001
		DE 10033056 A1	01-03-2001
US 2002066404 A1	06-06-2002	DE 10057729 A1	23-05-2002
		EP 1208917 A2	29-05-2002
		JP 2002192047 A	10-07-2002
		US 2004166244 A1	26-08-2004